

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

593454

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B05D 7/26, C08F 265/06 C09D 151/00 // (C08F 265/06 C08F 220/10, 220/06)</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14514 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00447</p>		<p>(72) Erfinder: DOBBELSTEIN, Arnold (verstorben).</p>	
<p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1991 (09.03.91)</p>		<p>(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</p>	
<p>(30) Prioritätsdaten: P 40 09 858.3 28. März 1990 (28.03.90) DE</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p>	
<p>(71) Anmelder (nur für US): DOBBELSTEIN, Hildegard (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE).</p>		<p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	
<p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).</p>			
<p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Richard-Wagner-Straße 6, D-4407 Emsdetten (DE), LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstraße 32, D-4400 Münster (DE). PIONTEK, Susanne [DE/DE]; Karl-Immermann-Straße 20, D-4400 Münster (DE). NIEMANN, Jürgen [DE/DE]; Schafhofstraße 44, D-8700 Würzburg (DE). EJKELMANN, Klaus [DE/DE]; Warendorfer Straße 5, D-4400 Münster (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Straße 97 d, D-4400 Münster (DE).</p>			
<p>(54) Titel: PROCESS FOR PRODUCING A MULTICOAT ENAMEL AND AQUEOUS BASE ENAMEL SUITABLE FOR SAID PROCESS</p>			
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN LACKIERUNG UND FÜR DIESES VERFAHREN GEEIGNETE WÄSSRIGE BASISLACKE</p>			
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to base enamels for producing base coat-clear coat enamels and which contain a water-dilutable polyacrylate resin. To obtain the water-dilutable polyacrylate resin, uncarboxylated, ethylenically unsaturated monomers are polymerized in an organic solvent in a first stage and, after reaction of at least 80 wt.% of these monomers, carboxylated monomers are polymerized in a second stage and the polyacrylate resin so obtained is neutralized.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft Basislacke zur Herstellung von Lackierungen des basecoat-clearcoat Typs, die ein wasserverdünntbares Polyacrylatharz enthalten, das erhältlich ist, indem in einem organischen Lösemittel in einer ersten Stufe carboxylgruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere polymerisiert werden und nachdem mindestens 80 Gew.-% dieser Monomere umgesetzt worden sind, in einer zweiten Stufe carboxylgruppenhaltige Monomere polymerisiert werden und das so erhaltene Polyacrylatharz neutralisiert wird.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BC	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Beina	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MC	Madagaskar		

1

1

5

Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen
Lackierung und für dieses Verfahren geeignete wässrige
10 Basislacke

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekora-
15 tiven Lackierung, bei dem

- (1) als Basislack ein wässriger pigmentierter Basis-
lack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 20 (2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Lack ein Poly-
merfilm gebildet wird
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transpa-
renter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- 25 (4) die Basisschicht zusammen mit dem Decklack einge-
brannt wird.

Bei diesem Verfahren handelt es sich um das gut be-
30 kannte base coat/clear coat-Verfahren, das vor allem
in der Automobilindustrie zur Herstellung hochwerti-
ger Decklackierungen, insbesondere Metalleffekt-
lackierungen eingesetzt wird (vgl. z.B. EP-A-38 127,
EP-A-89 497 und DE-OS-36 28 124).

35

1

Die Erfindung betrifft auch wässrige Lacke, die in dem o.g. Verfahren als Basislacke eingesetzt werden können.

5

Bei dem in Rede stehenden basecoat/clearcoat-Verfahren werden im überwiegenden Maße Basislacke eingesetzt, die als Verdünnungs- und/oder Lösemittel ausschließlich organische Lösemittel enthalten.

10

Die Lackindustrie ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen bestrebt, einen möglichst großen Teil der organischen Lösemittel durch Wasser zu ersetzen. Es besteht ein großer Bedarf an wässrigen Basislacken, die im oben beschriebenen basecoat/clearcoat-Verfahren verwendbar sind. Ein wesentliches Merkmal des basecoat/clearcoat-Verfahrens besteht darin, daß der transparente Decklack auf die noch nicht eingearbeitete Basisschicht lackiert wird und erst danach Basis- schicht und Decklack gemeinsam eingearbeitet werden (Naß-in-Naß-Verfahren).

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung neuer wässriger Lacke, die als Basislacke für das basecoat/clearcoat-Verfahren verwendbar sind. Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die Bereitstellung von wässrigen, pigmentierten Lacken gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthalten, das erhältlich ist, indem

(I)

35

(a1) 40 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureesters oder eines Gemisches

1

aus solchen (Meth)acrylsäureestern

5

(a2) 0 bis 45, vorzugsweise 4 bis 34 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

10

(a3) 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

15

zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden,

20 und

(II)

nachdem mindestens 80 Gew.-% der in Stufe (I) zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind

25

(b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

30

(b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

35

zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird und

(III)

5 das nach Beendigung der Polymerisation erhaltene Po-
lyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und
in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Ge-
wichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2)
stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2), (a3), (b1)
10 und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß
das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Po-
lyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vor-
zugsweise 20 bis 120, eine Säurezahl von 20 bis 100,
vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstempera-
15 tur (T_g) von -40 bis +60 °C, vorzugsweise -20 bis
+40 °C, aufweist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünnbaren
Polyacrylatharze ermöglichen die Formulierung von Ba-
sislacken, die - insbesondere im Vergleich zu bekann-
ten polyacrylatharzhaltigen Basislacken - einen er-
höhten Feststoffgehalt und eine geringere Läufernei-
gung aufweisen. Außerdem führt der Einsatz der erfin-
dungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyacrylatharze ins-
besondere in polyurethanhaltigen Basislacken zu einer
25 Stabilisierung gegenüber schwankender Scherbelastung.
Insbesondere bei Belastung durch schwache Scherkräfte
treten gegenüber dem Stand der Technik geringere bzw.
keine Viskositätserniedrigungen auf. Das hat ein ver-
bessertes Absetzverhalten, einfachere Handhabbarkeit
30 und erhöhte Applikationssicherheit zur Folge.

Bevor die Herstellung der erfindungswesentlichen,
wasserverdünnbaren Polyacrylatharze näher beschrieben
35 wird, werden zwei Begriffsklärungen vorausgeschickt:

1

1.) Als Abkürzung für "Methacrylsäure- oder Acrylsäure-" wird gelegentlich (Meth)acrylsäure- verwendet.

5

2.) Die Formulierung "im wesentlichen carboxylgruppenfrei" soll ausdrücken, daß die Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b2) einen geringen Carboxylgruppengehalt (höchstens aber soviel, daß ein aus den Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b2) hergestelltes Polyacrylatharz eine Säurezahl von höchstens 10 hat) aufweisen können. Es ist aber bevorzugt, daß der Carboxylgruppengehalt der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b2) so niedrig wie möglich gehalten wird. Besonders bevorzugt werden völlig carboxylgruppenfreie (a1), (a2), (a3) und (b2)-Komponenten eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbare, im wesentlichen carboxylgruppenfreie Ester der (Meth)-acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat und cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, wie z.B. Cyclohexyl(meth)acrylat, genannt. Bevorzugt werden Gemische aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten als (a1) Komponente eingesetzt, die zu mindestens 25 Gew.-% aus n-Butyl- und/oder t-Butylacrylat und/-oder n-Butyl- und/oder t-Butylmethacrylat bestehen.

35

1 Als Komponente (a2) können alle mit (a1), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro
5 Molekül tragen und im wesentlichen carboxylgruppenfrei sind, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α, β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und
10 Methacrylsäure, in denen die Hydroxylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern bzw. ϵ -caprolactonmodifizierten Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige
15 Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und
20 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül, können auch
25 eingesetzt werden.
30 Als Komponente (a3) können alle mit (a1), (a2), (b1) und (b2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente
35 (a3) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlen-

1

wasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, eingesetzt.

5 Die erfindungsgemäß verwendeten Polyacrylatharze werden hergestellt, indem in Stufe (I) die Komponente (a1) gegebenenfalls zusammen mit (a2) und gegebenenfalls zusammen mit (a3) in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch in Gegenwart mindestens 10 eines Polymerisationsinitiators polymerisiert wird.

Als organische Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren können die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen und für die Herstellung von wässrigen

15 Dispersionen geeigneten Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden. Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethyl-ether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutyl-ether und 3-Methyl-3-methoxybutanol genannt. Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. 25 Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, t-Butylperethylhexanoat und t-Butylperbenzoat genannt. Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 160 °C, vorzugsweise 110 bis 30 160 °C durchgeführt.

Nachdem mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, der in Stufe (I) zugegebenen Monomere umgesetzt worden sind, werden in Stufe (II)

35 (b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder

1

eines Gemisches aus solchen Monomeren und

5 (b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

10 zugegeben und in Gegenwart des in Stufe (I) erhaltenen Reaktionsproduktes polymerisiert. In der Stufe II wird so lange polymerisiert, bis die in den Stufen (I) und (II) zugegebenen Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind.

15 Als Komponente (b1) kann jedes mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a3) und (b2) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b1) werden vorzugsweise 20 Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Etharylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure 25 und Itaconsäure genannt. Als Komponente (b1) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxiethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxiethylester und Phtalsäuremono(meth)acryloyloxiethylester eingesetzt werden.

30 Als Komponente (b2) kann jedes mit (a1), (a2), (a3) und (b1) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b2) können alle bei der 35 Beschreibung der Komponenten (a1), (a2) und (a3) aufgezählten Monomere eingesetzt werden.

1

Die Komponenten (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 20 bis 120, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von -40 °C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C bis +40 °C, aufweist.

10 Die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen können nach folgender Formel berechnet werden:

$$15 \quad \frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

T_G = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes

20 x = Anzahl der im Polyacrylatharz einpolymerisierten verschiedenen Monomere

W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

25

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Polyacrylatharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2500 bis 20000 erhalten wird. Es ist bevorzugt, die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren zu beginnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, zu beenden. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel etwa 1 1/2 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle einge-

10

1

setzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

10

Nach Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert.

15

Zur Neutralisation können sowohl organische Basen als auch anorganische Basen verwendet werden. Vorzugsweise werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie z.B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin und Triethanolamin verwendet. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine als Neutralisationsmittel eingesetzt, insbesondere Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin.

25

Die Neutralisationsreaktion wird im allgemeinen durch Mischen der neutralisierenden Base mit dem Polyacrylatharz durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise soviel Base eingesetzt, daß der Basislack einen pH-Wert von 7-8,5, vorzugsweise 7,2 bis 7,8 aufweist.

30

Anschließend wird das partiell oder vollständig neutralisierte Polyacrylatharz durch Zugabe von Wasser dispergiert. Dabei entsteht eine wässrige Polyacrylatharzdispersion. Gegebenenfalls kann ein Teil oder das gesamte organische Lösemittel abdestilliert werden. Die erfindungsgemäßen Polyacrylatharzdispersionen enthalten Polyacrylatharzteilchen, deren mittleren

11

1

Teilchengröße vorzugsweise zwischen 60 und 300 nm liegt (Meßmethode: Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2C).

5

Mit den oben beschriebenen Polyacrylatharzen als Bindemittel können erfindungsgemäße wäßrige Basislacke hergestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Polyacrylatharze mit mindestens einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz und/oder mindestens einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder mindestens einem wasserverdünnbaren Aminoplastharz als Bindemittel zu kombinieren. Bei Basislacken, die nur nichtmetallische Pigmente bzw. Mischungen aus nichtmetallischen Pigmenten und keine Metallpigmente enthalten, wird vorzugsweise eine Mischung eingesetzt aus

(A) 10 bis 95, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% des erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,

(B) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eines Aminoplastharzes,

(C) 0 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

(D) 0 bis 85, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes.

30 Die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (D) beträgt stets 100 Gew.-%.

Bei Basislacken, die ein Metallpigment oder eine Mischung aus Metallpigmenten, ggf. in Kombination mit nichtmetallischen Pigmenten, enthalten, wird als Bindemittel vorzugsweise eine Mischung eingesetzt aus

12

1

(A) 0,1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% des erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,

(B) 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% eines Aminoplastharzes,

10 (C) 0 bis 50, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

(D) 10 bis 99,9, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes.

15

Die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (D) beträgt stets 100 Gew.-%.

Mit den in Rede stehenden Polyacrylatharzen können 20 z.B. wasserverdünnbare Polyurethanharze kombiniert werden, die herstellbar sind, indem

25 (i) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen

(ii) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten

30 (iii) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

35 (iv) gegebenenfalls eine Hydroxyl- und/oder Amino-

1

gruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 600 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und

5

(v) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

10

miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird. Das Polyurethanharz sollte zweckmä^ßigerweise eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25.000 aufweisen.

Die Polyurethanharze können aus (i), (ii), (iii), ggf. (iv) und gegebenenfalls (v) nach dem Fachmann 20 gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie hergestellt werden (vgl. z.B. US-PS-4,719,132, DE-OS-36 28 124, EP-A-89 497, EP-A-256 540 und WO 87/03829).

25 Als Komponente (i) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdirole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdirole sind z.B. Polyetherdirole der allgemeinen Formel
30 $H(-O-(CHR^1)_n-OH)$, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, $n = 2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und $m = 2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden 35 lineare oder verzweigte Polyetherdirole, wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Poly-

1

etherdiele sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiele sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000.

Polyesterdiele werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise α -Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbon-

1

säuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend
5 sein.

Es können auch Polyesterdiols eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von
10 endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent
 R^2 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.
15 Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.
20

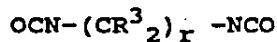
Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt.
25 Die Umsetzung mit Lacton kann durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet werden. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethyldiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.
30

Als Komponente (ii) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat
35

1

genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultra-
5 violettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyiso-
cyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung.
Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclo-
10 pentylendiisocyanat sowie Hydrierungsprodukte der
aromatischen Diisocyanate, wie Cyclohexylendiisocya-
nat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexyl-
methandiisocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind
Verbindungen der Formel



15

worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6
bis 8 ist und R³, das gleich oder verschieden sein
kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit
1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen dar-
20 stellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocya-
nat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocya-
nat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat,
Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat,
Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiiso-
25 cyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate
Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiiso-
cyanat eingesetzt.

Die Komponente (ii) muß hinsichtlich der Funktionali-
80 tät der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß
kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die
Komponente (ii) kann neben Diisocyanaten auch einen
Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über
zwei - wie z.B. Triisocyanate - enthalten.

35

Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die
durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diiso-

1

cyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise

5 das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethyloolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele

10 für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearyliso-
cyanat.

Um die Wasserverdünnbarkeit der eingesetzten Poly-
15 urethanharze zu gewährleisten, müssen zur Anionenbil-
dung befähigte Gruppen in die Polyurethanmoleküle
eingebaut werden. Die zur Anionenbildung befähigten
Gruppen sorgen nach ihrer Neutralisation dafür, daß
das Polyurethanharz in Wasser stabil dispergiert wer-
den kann. Das Polyurethanharz soll eine Säurezahl von
20 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 35 aufweisen. Aus der
Säurezahl kann die in die Polyurethanmoleküle einzu-
führende Menge an zur Anionenbildung befähigten Grup-
pen berechnet werden.

25

Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten
Gruppen in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den
Einbau von Verbindungen (iii).

30

Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Verbindungen
eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reak-
tive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegen-
über Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbeson-
dere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre
Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte
35 Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phos-
phonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt

1 sind. Als Komponente (iii) können beispielsweise Al-
kansäuren mit zwei Substituenten an α -ständigen Koh-
lenstoffatomen eingesetzt werden. Der Substituent
5 kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder be-
vorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren
haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carb-
oxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25,
vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für
10 die Komponente (iii) sind Dihydroxypropionsäure, Di-
hydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoësäure. Eine
besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die
15 α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel
 $R^4-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom
oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20
15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für solche Verbin-
dungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylol-
propionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Di-
methylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkan-
20 säure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppen-
haltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diamino-
valeriansäure, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diamino-
toluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersul-
fonsäure.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze
können gegebenenfalls unter Mitverwendung von Hydro-
xyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen
Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 40 bis
30 600, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen her-
gestellt werden (Komponente (iv)). Der Einsatz der
Komponente (iv) führt zur Molekulargewichtserhöhung
der Polyurethanharze. Als Komponente (iv) können bei-
spielsweise Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen
35 je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Tri-
ethylenglykol, 1,2-Propandiöl, 1,3-Propandiöl,
1,4-Butandiöl, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiöl, Tri-

1 methylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl,
5 Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclo-
 hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A,
10 Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneo-
 pentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxy-
 propyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und
 deren Mischungen eingesetzt werden.

15 Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis
 zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Ge-
 wichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an
 Komponenten (i) und (iv) eingesetzt. Als Komponente
 (iv) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären
20 und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden.
 Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit
 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis
 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tra-
 gen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige
25 Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit
 linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloali-
 phatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens
 zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nen-
 nen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylenediamin, 1,4-Bu-
 tylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin,
 Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin,
 Menthandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclo-
 hexylmethan und Aminoethylmethanolamin. Bevorzugte Di-
 amine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine,
30 wie Propylenediamin und 1-Amino-3-amino-methyl-2,5,5-
 trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als
 Komponente (iv) eingesetzt werden, die mehr als zwei
 Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen
 ist jedoch z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen
35 darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethan-
 harze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine
 sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropy-

20

1

lentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

5 Mit Hilfe der Komponenten (v) können Poly(oxyalkylen)-gruppen als nichtionische stabilisierende Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Als Komponente (v) können beispielsweise eingesetzt werden Alkoxy poly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R'0(-CH_2-CHR''-O-)nH$ in der R' für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R'' für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht.

15

Die Herstellung der in Kombination mit dem erfindungswesentlichen Polyacrylatharz einsetzbaren Polyurethanharze gehört zum Stand der Technik und wird z.B. in der US-PS-4,719,132, DE-OS-3 628 124, 20 EP-A-89 497, EP-A-256 450 und WO 87/03829 ausführlich beschrieben.

Die in Kombination mit den erfindungswesentlichen Polyacrylatharzen einsetzbaren wasserverdünnbaren Polyesterharze können aus Polycarbonsäuren und Polyolen nach allgemein gut bekannten Methoden hergestellt werden. Zur Herstellung der Polyesterharze können alle bei der Beschreibung der Komponente (i) aufgezählten Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

30

Als wasserverdünnbare Polyesterharze werden vorzugsweise Polyesterharze eingesetzt, die erhältlich sind, indem

35 (a) Polyole oder ein Gemisch aus Polyolen und (b) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydride oder ein Gemisch aus Polycarbonsäuren und/oder

Polycarbonsäureanhydriden zu einem Polyesterharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 5000, vorzugsweise 800 bis 2500, einer Säurezahl von 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 55 und einer Hydroxylzahl von 30 bis 200, vorzugsweise 45 bis 100 umgesetzt werden, wobei

- die Komponenten (α) und (β) in einem molaren Verhältnis von 1,15 - 2,00 : 1, vorzugsweise 1,2 - 1,5 : 1 eingesetzt werden,
- die Komponente (α) zu 30 bis 100 Mol-% aus aliphatischen Diolen besteht, die mindestens ein α -C-Atom enthalten, das sekundär, tertiär oder Glied eines kohlenstoffhaltigen Ringsystems ist und
- die Komponente (β) zu 50 bis 100 Mol-% aus aromatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und zu 15 bis 40 Mol-% aus Tri- und/oder Tetracarbonsäuren besteht, wobei die Tri- und/oder Tetracarbonsäuren so eingesetzt werden, daß sie über mindestens zwei Carboxylgruppen in die Polyesterharzmoleküle eingebaut werden.

Die Komponente (α) besteht zu

- (α 1) 30 bis 100, vorzugsweise 50 bis 100 Mol-% aus aliphatischen Diolen, die mindestens ein α -C-Atom enthalten, das sekundär, tertiär oder Glied eines kohlenstoffhaltigen Ringsystems ist.
- (α 2) 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Mol-% aus aliphatischen Triolen und

1

(α3) 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 20 Mol-% aus ethergruppenhaltigen Diolen.

5 Als Komponente (α1) kann prinzipiell jedes aliphatische Diol mit 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden, bei dem mindestens ein α-C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen 10 Ringsystem ist. Es können auch Gemische solcher Diole eingesetzt werden. Als (α1) Komponente sind beispielsweise Verbindungen einsetzbar, die mindestens ein Molekülfragment der allgemeinen Formel $-C(R^1R^2)-CH_2OH$ enthalten, wobei R¹ und R² für 15 aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen. Als Beispiele für solche Verbindungen werden Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-butylpropan- 20 diol-1,3, 2-Ethyl-2-phenylpropandiol-1,3, 2,2,4 Trimethylpentandiol 1,5, 2,2,5 Trimethylhexandiol 1,6 und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester genannt. Als Beispiel für eine Verbindung, in der mindestens ein α-C-Atom Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ring- 25 system ist, wird Dimethylolcyclohexan genannt. Als Komponente (α1) werden vorzugsweise Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Dimethylolcyclohexan und 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,3 eingesetzt.

30 Als Komponente (α2) können beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan und Trimethylolethan eingesetzt werden.

35 Als Komponente (α3) werden insbesondere solche Diole eingesetzt, die 1 bis 10 Ethersauerstoffatome im Molekül enthalten oder Mischungen aus solchen Verbin-

1

dungen. Als Beispiele für die Komponente (α_3) werden genannt: Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol, Tetrapropylenglykol sowie Poly(ethylenoxid), Poly(propylenoxid) und Poly(ethylenoxid)(propylenoxid) mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 400 bis 600.

10

Die Komponente (β) besteht zu
(β_1) 50 bis 100, vorzugsweise 50 bis 80 Mol-% aus aromatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder Mischungen aus solchen Polycarbonsäuren und

15

(β_2) 0 bis 50, vorzugsweise 20 bis 50 Mol.-% aus aliphatischen Polycarbonsäuren oder Mischungen aliphatischer Carbonsäuren,

20

wobei der Anteil an Tri- oder Tetracarbonsäuren 15 bis 40 Mol.-% beträgt. Anstelle der Carbonsäuren können selbstverständlich auch reaktive Carbonsäurederivate, wie z.B. Carbonsäureanhydride eingesetzt werden.

25

Als Komponente (β_1) kann prinzipiell jede cycloaliphatische oder aromatische Polycarbonsäure mit 5 bis 30, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Polycarbonsäure oder ein Gemisch aus diesen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare Polycarbonsäuren werden Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydronphthalsäure, Hexahydronphthalsäure, 1,4 Cyclohexandicarbonsäure, Dicyclopentadienicarbonsäure, Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-tricarbonsäure), Trimellithsäure, Pyromellithsäure und Endomethylentetrahydronphthalsäure sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (β_1) wer-

1

den vorzugsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydraphthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, deren 5 Anhydride oder Gemische aus diesen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente (β_2) kann prinzipiell jede lineare oder verzweigte aliphatische Polycarbonsäure mit 2 10 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Polycarbonsäuren oder ein Gemisch aus diesen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare aliphatische Polycarbonsäuren werden Oxalsäure, Malonsäure, Bern- 15 steinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, polymerisierte Fettsäuren und Zitronensäure sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (β_2) werden vorzugsweise Adipinsäure, Azelainsäure, 20 Sebazinsäure, Bernsteinsäure, deren Anhydride oder Gemische aus diesen Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt. Als Komponente (β_2) werden ganz besonders bevorzugt polymerisierte, insbesondere dimmerisierte Fettsäuren eingesetzt. Wenn als Komponente 25 (β_2) polymerisierte Fettsäuren eingesetzt werden, dann werden Basislacke von besonders guter Lagerstabilität erhalten.

Polymere Fettsäuren werden i.a. hergestellt, indem 30 Fettsäuren, wie beispielsweise Linolen-, Linol- oder Ölsäure einzeln, im Gemisch oder im Gemisch mit gesättigten Fettsäuren polymerisiert werden. Es entsteht ein Gemisch, das je nach Reaktionsführung hauptsächlich dimere, aber auch monomere und trimere 35 Moleküle sowie Nebenprodukte enthält. Üblicherweise wird destillativ gereinigt. Handelsübliche polymere Fettsäuren enthalten i.a. mindestens 80 Gew.-% dimere

Fettsäuren, bis zu 20 Gew.-% trimere Fettsäuren und maximal 1 Gew.-% monomere Fettsäuren. Es ist bevorzugt, als Komponente (β2) polymere Fettsäuren einzusetzen, die zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Fettsäuren und höchstens 2 Gew.-% trimeren Fettsäuren und höchstens Spuren monomerer Fettsäuren besteht.

Polymere Fettsäuren enthalten sowohl cyclische als auch lineare aliphatische Molekülfragmente. Im Sinne der vorliegenden Erfindungen werden sie jedoch nicht als cycloaliphatische, sondern als lineare aliphatische Polycarbonsäuren angesehen und sind somit der Komponente (β2) zuzuschlagen.

Als Tri- bzw. Tetracarbonsäuren werden vorzugsweise Trimellithsäure bzw. Pyromellithsäure, deren Gemische oder deren Anhydride eingesetzt.

Die Herstellung der wasserverdünnbaren Polyesterharze erfolgt nach allgemein gut bekannten Methoden der Polyesterchemie durch Umsetzung der Komponenten (α) und (β). Die Reaktionstemperatur sollte zweckmäßigerverweise bei 140 bis 240, vorzugsweise 180 bis 220 °C liegen. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Veresterungsreaktion zu katalysieren. Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind Tetrabutyltitanat, Zinkoctoat, Zinnoctoat, Dibutylzinnoxid, organische Salze des Dibutylzinnokids usw.. Bei der Veresterung ist darauf zu achten, daß die Tri- bzw. Tetracarbonsäuren so in die Polyesterharzmoleküle eingebaut werden, daß im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen verestert werden.

Zur Neutralisation der Polyesterharze können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin,

Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Alkylmorpholin usw., eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt.

Die in Kombination mit den erfindungswesentlichen Polyacrylatharzen einsetzbaren Aminoplastharze werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte (z.B. Cymef® von American Cyanamid Company, Resimene® der Monsanto Company und Luwipal® der BASF AG) angeboten. Es handelt sich in der Regel um wenigstens teilweise veretherete Kondensationsprodukte aus aminogruppenhaltigen Verbindungen, insbesondere Melamin oder Bензогуанин und Aldehyden, insbesondere Formaldehyd. Die Wasserverdünbarkeit der Aminoplastharze hängt im allgemeinen vom Kondensationsgrad und von der Veretherungskomponente ab. Je niedriger der Kondensationsgrad und je kurzkettiger die Alkylgruppen in der Veretherungskomponente sind, desto besser ist die Wasserverdünbarkeit der Aminoplastharze. Die Wasserverdünbarkeit von Aminoplastharzen kann auch durch Einführung von Carboxylgruppen (z.B. Veretherung mit Hydroxycarbonsäuren) verbessert werden. Außerdem kann die Wasserverdünbarkeit von Aminoplastharzen durch Zusatz von wasserverdünnbaren Lösemittel, wie z.B. Glykolether verbessert werden.

Neben den oben beschriebenen Bindemitteln können die erfindungsgemäßen Basislacke noch weitere wasserverdünnbare Kunsthärze, die zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuende Additive dienen, enthalten. Als Beispiele für solche Kunsthärze werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 900, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulo-

se sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder carboxylgruppenhaltige Polyacrylate.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch vernetzte Polymikroteilchen, wie sie z.B. in der EP-A-38 127 offenbart sind, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch anorganische Rheologiesteuerungsmittel, wie z.B. Schichtsilikate enthalten.

Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basislacke farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw., und/oder farbgebende Pigmente auf organischer Basis und/oder übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen...) und/oder nicht-metallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die erfindungsgemäßen Basislacke enthalten vorzugsweise Metallpigmente und/oder Effektpigmente. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen.

Die erfindungsgemäßen Basislacke weisen bei Spritzviskosität im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Basislacke. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können zusätzlich

übliche organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Basislacke werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z.B. Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparatlackierung eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise bei der Serienlackierung eingesetzt.

Als transparente Decklacke können Lacke auf Basis organischer Lösemittel, wasserverdünnbare Lacke und auch Pulverlacke eingesetzt werden. Die Lacke können als unpigmentierte Klarlacke oder als transparent pigmentierte Lacke eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Basislacken können auch ohne Überlackierung mit einem transparenten Decklack qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden. Auf diese Weise werden einschichtige Lackierungen erhalten, die sich durch einen besonders hohen Glanz auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Lacke können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, soweit nicht ausdrücklich etwas ande-

1 es festgestellt wird.

5 A. Herstellung erfundungsgemäß einzusetzender Poly-
acrylatharze

A.1

10 In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 32 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 6,0 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 6,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min. abgeschlossen ist.
Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 21,6 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 20,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 20,0 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat; (a2): 20,4 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3): 15,0 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 5 h abgeschlossen ist.
25 Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig zugegeben worden ist, wird die Polymerisationstemperatur noch 1 h auf 110°C gehalten.
Dann wird eine Lösung aus 1,56 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 3,5 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h 30 min. abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (b1): 5,6 Gew.-Teilen Acrylsäure und (b2): 3,1 Gew.-Teilen Butylmethacrylat, 1,96 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 3,93 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat und 1,96 Gew.-Teilen Styrol begonnen.

30

1

Die Mischung aus (b1) und (b2) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h abgeschlossen ist.

5 Die Temperatur wird noch 1 h 30 min. auf 110°C gehalten. Die so erhaltene Harzlösung wird destillativ unter Vakuum auf 80 Gew.-% (Feststoffgehalt) aufkonzentriert und mit Dimethylethanolamin bei ca. 80°C innerhalb von ca. 30 min. bis zu einem Neutralisationsgrad von 80 % neutralisiert. Die Harzlösung wird auf 60°C abgekühlt und die Heizung abgestellt.

Anschließend wird langsam soviel Wasser zugegeben, bis der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% beträgt.

15 Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 35,8 mg KOH/g, Hydroxylzahl: 80, zahlenmittleres Molekulargewicht: 4990, Teilchengröße 221 nm ①

20 ① gemessen mit Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2C.

A_2

25

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 35,8 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 3,5 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 7,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min. abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 22,0 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, 20,0 Gew.-Teilen t-Butylacrylat und 15,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat; (a2): 23,0 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3):

1

15,0 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 4 h 50 min. abgeschlossen ist.

5

Nachdem die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) vollständig zugegeben worden ist, werden (b1): 5,0 Gew.-Teile Acrylsäure in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 20 min. abgeschlossen ist.

10

Die Temperatur wird noch 1 h 50 min. auf 110°C gehalten. Die so erhaltene Harzlösung wird auf 80°C abgekühlt und mit Dimethylethanolamin bei ca. 80°C, innerhalb von ca. 30 min. bis zu einem Neutralisationsgrad von 82,5 % neutralisiert. Die Harzlösung wird auf 60°C abgekühlt und die Heizung abgestellt.

15

Anschießend wird langsam soviel Wasser zugegeben, bis der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% beträgt.

Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säure-

20

zahl 36,5 mg KOH/g, Hydroxylzahl: 100, Teilchengröße: 267, Feststoffgehalt (in Gew.-%, 1 h 130°C): 40,0.

B. Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Polyacrylatharzes

25

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 35,8 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 3,5 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 7,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min. abgeschlossen ist.

30

Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus 22,0 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, 20,0 Gew.-Teilen t-Butylacrylat, 35 15,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 15,0 Gew.-Teilen

1 Styrol, 23,0 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und 5,0
Gew.-Teilen Acrylsäure begonnen.
Die Monomerenmischung wird in einer solchen
5 Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 10
min. abgeschlossen ist.
Weiteres Vorgehen analog zu A 2.
Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säure-
zahl: 39,0 mg KOH/g, Hydroxylzahl: 100, Feststoffgehalt
10 (in Gew.-%, 1 h 130°C): 40,0.

C. Herstellung einer wässrigen Polyurethanharzdispersion

15 569 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (zahlenmittleres Molekulargewicht: 1460) aus 1 Mol einer polymeren Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomerengehalt höchstens Spuren), 1 Mol Isophthalsäure und 2,626 Mol Hexandiol, 46
20 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure, 7 Gew.-Teile Neopentylglykol, 420 Gew.-Teile Methylethylketon und 213 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat werden in einem temperierbaren, mit Rührer und Wasserabscheider versehenen Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt.
25 Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung fortgeführt.
Dann werden 24 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und es wird bei 80°C gerührt bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind.
30 Dann werden langsam 25,8 Gew.-Teile Dimethylethanolamin und anschließend 2552 Gew.-Teile deionisiertes Wasser eingerührt. Unter Vakuum wird das Methylethylketon abdestilliert.
35 Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem pH-Wert

1

von 7,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 27 Gew.-% und einer Säurezahl von 25 mg KOH/g.

5

D. Herstellung einer wässrigen Polyesterharzdispersion

10 In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausgestattet ist, werden 729 Gew.-Teile Neopentylglykol, 827 Gew.-Teile Hexandiol, 462 Gew.-Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1710 Gew.-Teile einer polymeren Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomerengehalt höchstens Spuren) eingewogen und zum Schmelzen gebracht. Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird bei max. 220°C so lange verestert, bis eine Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 180°C werden 20 768 Gew.-Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl von 30 erreicht ist. Dann wird auf 120°C abgekühlt und mit 1410 Gew.-Teilen Butanol angelöst. Nach dem Abkühlen auf 90°C werden langsam 16,2 Gew.-Teile Dimethylethanolamin und anschließend 1248 Gew.-Teile deionisiertes Wasser eingeführt. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem pH-Wert von 7,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 60 Gew.-% und einer Säurezahl von 30 mg KOH/g.

30

E. Herstellung eines wässrigen Metallic-Basislacks (Vergleichsbeispiel)

35

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur*, 3%ig in Wasser) vorgelegt.

1

Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 6,0 Gew.-Teilen einer 90%igen Lösung eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Melamin-Formaldehydharzes in Iso-
5 butanol (Cymel 327^{®1}) unter Rühren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der PUR-Dispersion gemäß C und 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolaminlösung (10%ig in H₂O) unter Rühren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschämmung wie
10 folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatierten Aluminiumpaste (65%ig in Benzin/Solvent-naphta/Butylglycol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 15 µm), werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschämmung werden anschließend 6,4 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß D und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol (zahlenmittleres Molekulargewicht: 900) gegeben.
15 Diese Aluminiumpigmentaufschämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingerührt. Danach werden noch 6,7 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylmethylethanolaminlösung (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von 20 7,65 - 7,85 eingestellt.

* Laponite RD

25 ^{®1} Handelsprodukt der American Cyanamid Company

F. Herstellung eines erfindungsgemäßen wässrigen Metallic-Basislackes

30

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur*, 3%ig in Wasser) vorgelegt.
35 Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 6,0 Gew.-Teilen einer 90%igen Lösung eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Melamin-Formaldehydharzes in Iso-

1 butanol (Cymel 327[®]) unter Röhren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der PUR Dispersion gemäß C, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolaminlösung (10%ig in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der Polyacrylatharzdispersion gemäß A 1 nacheinander unter Röhren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlämmung wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatierten Aluminiumpaste (65%ig in Benzin/Solvent-
10 naphta/Butylglycol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlämmung werden anschließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß D und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol
15 (zahlenmittleres Molekulargewicht: 900) gegeben. Diese Aluminiumpigmentaufschlämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingerührt. Danach werden noch 3,8 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylmethylethanolaminlösung (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von
20 7,65 - 7,85 eingestellt.

* Laponite RD

25 G. Applikation und Prüfung der wässrigen Metallic-Basislacke

30 Die gemäß E und F hergestellten wässrigen Metallic-Basislacke werden mit destilliertem Wasser auf einen Applikationsfestkörper von 24,2 Gew.-% eingestellt und auf ein mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtetes phosphatiertes Stahlblech so appliziert, daß eine Trockenfilm-dicke von 12 - 15 µm erhalten wird. Die applizierten Basislacke werden 10 min. bei Raumtemperatur und 10 min. bei 80°C im Umluftofen getrocknet. Dann wird ein handels-

1

üblicher 2-K-Klarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat appliziert, anschließend wird kurz abgelüftet und 20 min. bei 140°C im Umluftofen eingearbeitet.

5

<u>Prüfergebnisse:</u>	Basislack gemäß E	Basislack gemäß F
------------------------	----------------------	----------------------

10

L 25° (1)	102,7	103,2
L 70° (1)	40,4	40,9
Glanz (2)	83	84
DOI (3)	92	92
15 Gitterschnitt (4)	0	0
Glanz nach KK (5)	81	81
Gitterschnitt nach KK	1	1
DOI nach KK	91	91

20

- 1) Farbanteil L* nach DIN 6174 bestimmt mit dem Goniospektralphotometer von der Firma Zeiss.
- 2) Glanzgrad nach DIN 67530, Winkel 20°
- 25 3) Distinctness of Reflected Image: Bei Beleuchtung der zu beurteilenden Oberfläche unter 30° wird die direkte Reflexion im Glanzwinkel -30° und in unmittelbarer Nähe des Glanzwinkels bei $-30^\circ \pm 0,3^\circ$ gemessen. Der hieraus ermittelte DOI-Wert korrespondiert mit der visuell empfundenen Schärfe des Spiegelbildes eines Gegenstandes auf dieser Oberfläche. Der DOI-Wert wird auch Bildschärfewert genannt. Meßwerte: 100 bester Wert; 0 schlechtester Wert.
- 30 4) Prüfung nach DIN 53151 inklusive Tessaabriß-Test.
- 35 5) 240 h bei 40°C KK (nach DIN 50017)

1

Prüfung der Viskositätsstabilität bei Scherbelastung

Zur Prüfung der Viskositätsstabilität bei Scherbelastung 5 wurden Klarlackauszüge (Klarlackauszug = Basislack ohne Pigmente) der Basislacke gemäß E und F mit einem Blatt- rührer 1 h lang stark gerührt und anschließend in einem Viskosimeter mit einem Schergefälle von 0 bis 50 s^{-1} geschert und vermessen. Der Klarlackauszug des Basislackes 10 gemäß E zeigte einen Viskositätsabfall von ca. 40 %. Der Klarlackauszug des Basislackes gemäß F zeigte dagegen nur einen Viskositätsabfall von kleiner 10 %. Dieser geringe Viskositätsabfall hat keine negativen Auswirkungen auf das Applikationsverhalten und das Absetzverhalten.

15

H. Herstellung einer Pigmentpaste für wäßrige Uni- Basislacke

20 Es werden 10 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur, 3%ig in Wasser) vorgelegt: Dazu werden unter Rühren 4,5 Gew.-Teile Dimethylethanolaminlösung (10%ig in Wasser), 2 Gew.-Teile Polypropylenglykol (Molekulargewicht 900), 25 46,70 Gew.-Teile des Polyesterharzes gemäß D und 23,35 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben. Dann werden folgende Pigmente einzeln zugegeben und eingerührt: 2,65 Gew.-Teile Irgazin Rot DPP BO^①, 4,38 Gew.-Teile Cromophthalrot A2B^①, 5,29 Gew.-Teile Novoperm Orange H2 30 70^② und 1,13 Gew.-Teile Sicotan Gelb 2 1912^③. Schließlich wird die Mischung 20 min. unter einem üblichen Labordissolver homogenisiert. Anschließend wird auf einer üblichen Laborperlmühle bis zu einer Kornfeinheit nach Hegmann (ISO 152) von $\leq 5\mu\text{m}$ 35 gemahlen. Der pH-Wert der Pigmentpaste sollte zwischen 8 - 8,5 lie-

1

gen, sonst wird er mit einer Dimethylethanolaminlösung (10%ig in Wasser) auf diesen Wert eingestellt.

5 \textcircled{R}^1 Handelsprodukt der Ciba Geigy
 \textcircled{R}^2 Handelsprodukt der Hoechst AG
 \textcircled{R}^3 Handelsprodukt der BASF AG

10 I. Herstellung wässriger Uni-Basislacke

Unter Verwendung der Pigmentpaste und den unten aufgeführten Bestandteilen werden zwei Uni-Basislacke hergestellt, wobei der Uni-Basislack 2 als Vergleichsbeispiel anzusehen ist. In beiden Basislacken ist das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Festharz und das Gewichtsverhältnis von OH-haltigem Festharz zu Melaminformaldehydharz gleich.

20

Uni-Basislack 1 Uni-Basislack 2

Pigmentpaste:	41,33	33,57
25 Polyacrylatharz	25,77	-
gemäß A 2		
Polyacrylatharz	-	20,90
gemäß B		
Luwipal LR 8789	5,88	4,77
30 Resimene 4518	0,92	0,75
deionisiertes	26,10	40,01
Wasser		

35 Die o. g. Bestandteile werden nacheinader unter Rühren gemischt. Bei den Zahlenangaben handelt es sich um Gewichtsteile. Die so erhaltenen Basislacke werden auf

1

eine Viskosität von 28 s (DIN 4) eingestellt. Uni-Basislack 1 weist bei dieser Viskosität einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% (1 h, 130°C) und Uni-Basislack 2 einen Feststoffgehalt von 28,3 Gew.-% (1 h, 130°C) auf.

J. Applikation und Prüfung der Uni-Basislacke

10

Die gemäß I. hergestellten wässrigen Uni-Basislacke werden nach 48 stündiger Lagerung nach folgendem Verfahren auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche appliziert: pneumatische Spritzapplikation bei einer relativen Luftfeuchte von 60 % und einer Temperatur von 23°C mit einem Druckgefäß, zweimaliger Auftrag, mit 2 Minuten Zwischenablüften nach dem ersten Auftrag, 1 Minute Ablüften nach dem zweiten Auftrag und 10 Minuten Trocknen bei 80°C im Umluftofen. Danach wird der handelsübliche Klarlack auf Basis Polyacrylat/Melaminformaldehydharz appliziert, kurz abgelüftet und 30 Minuten bei 130°C eingebrannt:

25

Die Prüfung der so erhaltenen Zweischichtlackierung lieferte folgende Ergebnisse:

30

35

	Zweischicht- lackierung mit Uni-Basislack 1	Zweischicht- lackierung mit Uni-Basislack 2	
5			
10	Steinschlag nach VDA ¹	2	2-3
15	Gitterschnitt	0	0
	Glanz 20°	87	87
20	Kochergrenze ²	48 µm	28 µm
25	Läufergrenze ³	48 µm	24 µm

15¹ VDA: Verband der deutschen Automobilindustrie;
Beschußmedium: 1000 g kantiges Strahlgußmittel; Korn-
größe: 4 - 5 mm; Druck: 1,5 bar; VDA-Steinschlaggerät
508

20² Applikation nach beschriebener Methode; Basislack-
schichtstärken bei denen Kocherblasen auftreten

25³ Applikation nach beschriebener Methode; Basislack-
schichtstärken bei denen bei Applikation auf senkrecht
stehenden Lochtafeln und anschließender Vortrocknung in
senkrechter Stellung in der Basislackschicht Läufer
entstehen.

1

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Lackierung, bei dem

10

(1) als Basislack ein wäffriger pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

15

(2) aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Lack ein Polymerfilm gebildet wird

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

20

(4) die Basisschicht zusammen mit dem Decklack eingearbeitet wird,

25

dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack ein wasserverdünntes Polyacrylatharz enthält, das erhältlich ist, indem

30

35

42

1

(I)

5 (a1) 40 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureesters oder eines Gemisches aus solchen (Meth)acrylsäureestern

10 (a2) 0 bis 45, vorzugsweise 4 bis 34 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

15 (a3) 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

20 zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden und

25

(II)

nachdem mindestens 80 Gew.-% der in Stufe (I) zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind

30

(b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

35

1 (b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines
im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethy-
lenisch ungesättigten Monomeren oder eines
5 Gemisches aus solchen Monomeren
zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird und

(III)

10 das nach Beendigung der Polymerisation erhaltene
Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und
in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Ge-
wichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2)
stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2), (a3), (b1)
15 und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß
das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Po-
lyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vor-
zugsweise 20 bis 120, eine Säurezahl von 20 bis 100,
vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstempera-
tur (T_G) von -40 bis +60 °C, vorzugsweise -20 bis
20 +40 °C, aufweist.

2. Wässriger, pigmentierter Lack enthaltend ein was-
serverdünntbares Polyacrylatharz, das erhältlich
ist, indem

25

(I)

30 (a1) 40 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% ei-
nes im wesentlichen carboxylgruppenfreien
(Meth)acrylsäureesters oder eines Gemisches
aus solchen (Meth)acrylsäureestern

35

(a2) 0 bis 45, vorzugsweise 4 bis 34 Gew.-% eines
ethylenisch ungesättigten Monomeren, das
mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül
trägt und im wesentlichen carboxylgruppen-

1

frei ist, oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

5 (a3) 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

10

zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden, und

15 (II)

nachdem mindestens 80 Gew.-% der in Stufe (I) zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind

20

(b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

25

(b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird, und

30

85

1

(III)

5 das nach Beendigung der Polymerisation erhaltene
Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert
und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe
der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1)
und (b2) stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2),
10 (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausge-
wählt werden, daß das aus (a1), (a2), (a3), (b1)
und (b2) erhaltene Polyacrylatharz eine Hydroxyl-
zahl von 0 bis 200, vorzugsweise 20 bis 120, eine
Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50
15 und eine Glasübergangstemperatur (T_g) von -40 bis
+60 °C, vorzugsweise -20 bis +40 °C, aufweist.

20 3. Verfahren oder Lack nach Anspruch 1 oder 2, da-
durch gekennzeichnet, daß der Basislack ein Me-
tallpigment oder eine Mischung aus Metallpigmen-
ten enthält.

25 4. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1
bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Stufen
(I) und (II) bei einer Temperatur von 80 bis
160 °C, vorzugsweise 110 bis 160 °C in Gegenwart
mindestens eines freien Radikale bildenden Initia-
tors polymerisiert wird und daß die Stufe (I) 2
bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden
30 dauert und die Zugabe der Komponenten (b1) und
gegebenenfalls (b2) innerhalb von 10 bis 90 Minu-
ten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 75 Minu-
ten, erfolgt.

35 5. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1
bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß (b1) und ge-
gebenenfalls (b2) erst dann zugegeben werden,
wenn mindestens 90 Gew.-% dar in Stufe (I) zuge-

1

gebenen Monomeren umgesetzt worden sind.

6. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1
5 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack
bzw. Lack neben dem wasserverdünnbaren
Polyacrylatharz noch ein wasserverdünnbares
Polyurethanharz und/oder ein wasserverdünnbares
10 Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares
Aminoplastharz enthält.

7. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1
bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack
bzw. Lack ein nichtmetallisches Pigment oder eine
15 Mischung aus nichtmetallischen Pigmenten und eine
Mischung aus

(A) 10 bis 95, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% des
wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,

20 (B) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% ei-
nes Aminoplastharzes,

(C) 0 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% ei-
25 nes wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

(D) 0 bis 85, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% eines
wasserverdünnbaren Polyurethanharzes enthält,

30 wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponen-
ten (A) bis (D) stets 100 Gew.-% beträgt.

35 8. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1
bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack
bzw. Lack ein Metallpigment und eine Mischung aus

1 (A) 0,1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% des
wasserverdünnbaren Polyacrylatharzes,

5 (B) 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% eines
Aminoplastharzes,

10 (C) 0 bis 50, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% eines
wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

15 (D) 10 bis 99,9, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%
eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes

enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile der
Komponenten (A) bis (D) stets 100 Gew.-% beträgt.

15 9. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 6
bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserver-
dünnbare Polyesterharz erhältlich ist, indem

20 (α) Polyole oder ein Gemisch aus Polyolen und
(β) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhy-
dride oder ein Gemisch aus Polycarbonsäuren
und/oder Polycarbonsäureanhydriden zu einem
25 Polyesterharz mit einem zahlenmittleren
Molekulargewicht von 600 bis 5000, vorzugsweise
800 bis 2500, einer Säurezahl von 20 bis 70,
vorzugsweise 25 bis 55 und einer Hydroxylzahl
von 30 bis 200, vorzugsweise 45 bis 100 umge-
setzt werden und das erhaltene Polyesterharz
30 wenigstens teilweise neutralisiert wird, wobei

- die Komponenten (α) und (β) in einem molaren
Verhältnis von 1,15 - 2,00 : 1, vorzugsweise
1,2 - 1,5 : 1 eingesetzt werden,

35

1

- die Komponente (α) zu 30 bis 100 Mol-% aus aliphatischen Diolen besteht, die mindestens ein α -C-Atom enthalten, das sekundär, tertiär oder Glied eines kohlenstoffhaltigen Ringsystems ist und

5

- die Komponente (β) zu 50 bis 100 Mol-% aus aromatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und zu 15 bis 40 Mol-% aus Tri- und/oder Tetracarbonsäuren besteht, wobei die Tri- und/oder Tetracarbonsäuren so eingesetzt werden, daß sie im statistischen Mittel über mindestens zwei Carboxylgruppen 10 in die Polyesterharzmoleküle eingebaut werden.

15

10. Verfahren oder Lack nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (β) zu 50 bis 20 80 Mol-% aus aromatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren und zu 20 bis 50 Mol-% aus einer oder mehreren polymeren Fettsäuren besteht, wobei polymere Fettsäuren nicht als cycloaliphatische Polycarbonsäuren 25 angesehen werden.

25

11. Verwendung des wässrigen Lacks nach einem der Ansprüche 2 bis 10 als Basislack zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Lackierungen des basecoat/clearcoat Typs.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 91/00447

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

5. B 05 D 7/26, C 08 F 265/06, C 09 D 151/00//
Int.Cl.: (C 08 F 265/06 220:10, 220:06)

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched *

Classification System	Classification Symbols
5. Int.Cl.:	C 08 F, C 08 C, C 09 D
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4360641 (TOBIAS) 23 November 1982 see examples 2-5	2
A	Chemical Abstracts, vol. 98, No: 14, 4 April 1983 (Columbus, Ohio, US) see page 53, abstract No: 108523k, & JP, A, 57 137373 (NITTO ELECTRIC INDUS- TRIAL CO. LTD.) 24 August 1982	2

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

10 June 1991 (10.06.91)

Date of Mailing of this International Search Report

24 July 1991 (24.07.91)

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

European Patent Office

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9100447
SA 45383

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/07/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4360641	23-11-82	US-A- 4413037	01-11-83

PROVISIONAL

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00447

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.CI ⁵ B 05 D 7/26, C 08 F 265/06, C 09 D 151/00 // (C 08 F 265/06 220:10, 220:06)		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.CI. ⁵	C 08 F, C 08 C, C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US, A, 4360641 (TOBIAS) 23. November 1982 siehe Beispiele 2-5	2
A	Chemical Abstracts, Band 98, Nr 14, 4. April 1983 (Columbus, Ohio, US) siehe Seite 53, Zusammenfassung Nr 108523k, & JP, A, 57 137373 (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD) 24. August 1982	2

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts	
10. Juni 1991	24.07.91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevoilmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	Mme Dagmar FRANK 	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100447
SA 45383

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengesuchten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/07/91.
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4360641	23-11-82	US-A- 4413037	01-11-83

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82